

明 細 書

鉛蓄電池

技術分野

- [0001] 本発明は、鉛蓄電池に関し、さらに詳しくは、アイドルストップシステムや回生ブレーキシステムを搭載した車両に用いられる鉛蓄電池の寿命特性の改善に関する。

背景技術

- [0002] 従来から、鉛蓄電池は、車両のエンジン始動用やバックアップ電源用などに用いられている。その中でもエンジン始動用の鉛蓄電池は、エンジン始動用セルモータとともに車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給する役割を有する。エンジン始動後、鉛蓄電池はオルタネータによって充電される。そして、鉛蓄電池のSOC（充電状態）が90～100%に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。
- [0003] 近年、環境保全の観点から車両の燃費向上に対する要求が高まっている。これに対しては、例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップシステムを搭載した車両や、車両の減速時に車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄える回生ブレーキシステムを搭載した車両などが検討されている。
- [0004] アイドルストップシステムを搭載した車両では、アイドルストップ時には鉛蓄電池は充電されない。このような状態で、鉛蓄電池は搭載機器へ電力を供給する場合がある。このため、従来のエンジン始動用鉛蓄電池と比較して、必然的に鉛蓄電池のSOCは低くなる。回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生（減速）時に鉛蓄電池によって電気エネルギーが蓄えられるため、鉛蓄電池のSOCを50～90%程度に低めに制御しておく必要がある。
- [0005] いずれのシステムにおいても、従来よりもSOCが低い領域で頻繁に充電と放電が繰り返される。さらに、車両部品の電動化に伴う暗電流の増加により、長期間の停車中に鉛蓄電池の放電が進行し、過放電する可能性がある。
- 従って、これらのシステムを搭載した車両に用いられる鉛蓄電池に対しては、SOC

が低い領域において頻繁に充放電を繰り返す使用モードでの寿命特性を向上させる必要がある。

[0006] このような使用モードでの鉛蓄電池の劣化要因は、主に鉛蓄電池の充電受入性の低下による充電不足が挙げられる。車両における充電システムは、定電圧制御を基本としているため、負極板の充電受入性が低下すると、充電初期に負極電位が低下して、設定電圧値まで電圧がすぐに上昇し、電流が早めに減少する。そのため、鉛蓄電池の充電電氣量を十分確保することができなくなり、充電不足となる。

[0007] このような劣化を抑制する方法としては、例えば、Pb-Ca-Sn合金の正極格子表面にSnおよびSbを含有する鉛合金層を形成することが提案されている(特許文献1)。これにより、正極活物質の劣化および正極活物質と正極格子との界面における不導態層の形成が抑制される。

[0008] また、正極格子の表面に存在するSbは、その一部が電解液に溶出し、負極板上に析出する。負極活物質上に析出したSbにより負極板の充電電位が上昇して、充電電圧が低下するため、鉛蓄電池の充電受入性が向上する。その結果、充放電サイクル中の充電不足による鉛蓄電池の劣化が抑制される。

この方法は、SOCが90%を超える状態で用いられる始動用鉛蓄電池において非常に有効であり、寿命特性は飛躍的に改善される。

[0009] しかし、鉛蓄電池を、上記のアイドルストップシステムや回生ブレーキシステムを搭載した車両に用いる場合は、すなわち、SOCが低い領域で充放電を繰り返す使用モードにおいては、充電受入性を確保することはできるが、負極格子の耳で腐食が進行し易いという問題があった。負極格子の耳の腐食が進行すると、その耳の厚さが減少することにより負極板の集電効率が低下し、寿命が低下する。

[0010] 負極格子の耳の厚さの減少は、集電効率の低下だけでなく耳の強度の低下を引き起こす。特に車両に搭載される電池には、車両の走行中、絶えず振動・衝撃が加わるため、負極格子の耳が変形することによって負極板の位置ずれが生じ、負極板が正極板と接触して内部短絡を引き起こす場合がある。

[0011] 従来、負極格子の耳の腐食に関しては、負極棚と負極格子の耳が電解液から露出し、大気中の酸素に曝露されることによって、その棚と耳との溶接部が腐食し、断線

することが知られていた。しかし、負極棚および負極格子の耳が電解液に浸漬した状態であっても、正極格子中に含まれるSb、および正極棚と、正極柱または正極接続体とからなる正極接続部材中に含まれるSbが電解液中に溶出し、負極格子の耳の表面に微量のSbが析出することにより、負極格子の耳が腐食しやすくなる。

[0012] 特許文献2では、正極格子、正極接続部材、負極格子の耳、および負極接続部材を、Sbを含まないPbもしくはPb合金で構成し、負極格子または負極活物質層のいずれか一方に、減液量が増大しない程度の微量のSbを含む鉛蓄電池が提案されている。このような構成により、正極板中に存在するSbの電解液中への溶出と負極格子の耳におけるSbの析出を抑制し、電池の充電受入性と深放電寿命をある程度まで改善することが示されている。

[0013] しかし、上記の特許文献2の鉛蓄電池においても、SOCが低い領域で頻繁に充放電を繰り返す使用モードにおいては、負極活物質層中のSbが電解液中に溶出し、このSbが負極格子の耳に析出することにより、負極格子の耳が腐食してしまうという問題があった。

特許文献1:特開平3-37962号公報

特許文献2:特開2003-346888号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] そこで、本発明は、充電受入性を改善し、かつ負極格子の耳の腐食を抑制することにより、SOCが低い領域で充放電を頻繁に繰り返す使用モードにおいて高い信頼性を有する長寿命の鉛蓄電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、耳を有する負極格子に負極活物質層が保持された複数の負極板、耳を有する正極格子に正極活物質層が保持された複数の正極板、および前記正極板と負極板とを隔離する複数のセパレータからなる極板群と、

前記極板群の各正極板の耳が接続された正極棚、および前記正極棚に設けられた正極柱または正極接続体からなる正極接続部材と、

前記極板群の各負極板の耳が接続された負極棚、および前記負極棚に設けられ

た負極柱または負極接続体からなる負極接続部材とを具備する鉛蓄電池であって、前記正極格子、前記負極格子、前記正極接続部材、および前記負極接続部材は、CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなり、前記負極活物質層はSbを含み、前記セパレータはシリカを含むことを特徴とする。

[0016] 前記セパレータの好ましい第1の態様は、前記セパレータが微多孔性の合成樹脂シートおよび前記合成樹脂シート中に分散したシリカ粒子からなり、前記セパレータは前記シリカ粒子を40～85質量%含む。

前記セパレータの好ましい第2の態様は、前記セパレータが繊維マットおよび前記繊維マットに担持されたシリカ粒子からなり、前記セパレータは前記シリカ粒子を10～40質量%含む。

[0017] 前記負極活物質層は、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり前記Sbを0.0002～0.006質量部含むのが好ましい。

前記正極格子は前記正極格子骨表面の少なくとも一部にSnを含む鉛合金層を有するのが好ましい。

前記セパレータが袋状であり、前記負極板を収納するのが好ましい。

前記セパレータは、オイルを5～30質量%含むのが好ましい。

[0018] 前記極板群中における前記正極活物質に対する前記負極活物質の質量比が0.7～1.3であるのが好ましい。

前記負極格子は、前記負極活物質層を保持するエキスパンド網目、前記エキスパンド網目の上端部に設けられた枠骨、および前記枠骨に連設された前記耳からなるエキスパンド格子であり、前記枠骨の幅寸法に対する前記耳の高さ寸法の比が2.2～15.0であるのが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、充電受入性が改善され、かつ負極格子の耳の腐食が抑制されるため、SOCが比較的低い領域で頻繁に充放電を繰り返す使用モードにおいて高い信頼性を有する長寿命の鉛蓄電池が得られる。また、上記の使用モードにおいては電池が過放電状態となる場合があるが、過放電時においても負極格子の耳の腐食を抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明の実施例における鉛蓄電池の一部を切り欠いた斜視図である。
- [図2]同鉛蓄電池における正極板の正面図である。
- [図3]同鉛蓄電池における負極板の正面図である。
- [図4]母材シートをエキスパンド加工する工程を示す図である。
- [図5]格子体を作るための複合シートを得る工程を示す図である。
- [図6]表面に鉛合金層を有する正極格子体を用いた正極板の一部を示す縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0021] 本発明は、アイドルストップシステムまたは回生ブレーキシステムを搭載した車両用の鉛蓄電池に関し、正極格子、正極接続部材、負極格子、および負極接続部材に、負極格子の耳の腐食を進行させるSbを実質上含まないPb合金を用いる。そして、負極活物質にSbを添加し、セパレータ中にシリカを含有させる。これにより、SOCが低い領域で頻繁に充放電を繰り返す上記システムの使用モードに対する電池寿命を大幅に延ばすことができる。

- [0022] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明の鉛蓄電池の一部を切り欠いた斜視図である。

鉛蓄電池1の電槽12は隔壁13により複数のセル室14に仕切られており、各セル室14には極板群11が1つずつ収納されている。極板群11は、複数枚の正極板2および負極板3をセパレータ4を介して積層することにより構成されている。正極板2は正極接続部材10に接続され、負極板3は負極接続部材9に接続されている。

- [0023] 極板群11における正極板2の正極格子の耳22は正極棚6に接続され、負極板3の負極格子の耳32は負極棚5に接続されている。1つのセル室14内の極板群11の正極棚6に連設された正極接続体8は、隔壁13に設けられた透孔を介して隣接するセル室14内の極板群11の負極棚に連設された負極接続体と接続されている。これにより、極板群11は隣接するセル室14内の極板群11と直列に接続されている。電槽12の一方の端部の正極棚には正極柱が形成され、他方の端部の負極棚5には負極柱7が形成されている。

[0024] すなわち、正極接続部材10は、正極格子の耳22が接続された正極棚6、および正極棚6に設けられた正極柱または正極接続体8からなり、負極接続部材9は、負極格子の耳32が接続された負極棚5、および負極棚5に設けられた負極柱7または負極接続体からなる。

電槽12の開口部には、正極端子16および負極端子17が設けられた蓋15が装着されている。正極柱および負極柱は、それぞれ正極端子16および負極端子17に接続されている。蓋15に設けられた注液口には、電池内部で発生したガスを電池外に排出するための排気口を有する排気栓18が装着されている。

[0025] ここで、正極板2の正面図を図2に示す。

正極板2は、耳22を有する正極格子21、および正極格子21に保持された正極活物質層24からなる。正極活物質層24は主に正極活物質(PbO_2)からなり、正極活物質層24中には正極活物質以外に、例えば、カーボン等の導電剤や結着剤などが少量含まれていてもよい。正極格子21は、正極活物質層24を保持するエキスパンド網目25、エキスパンド網目25の上端部に設けられた枠骨23、および枠骨23に接続された耳22からなるエキスパンド格子である。

[0026] 正極格子21および正極接続部材10は、CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなる。

Pb合金としては、耐食性および機械的強度の観点から、0.05～3.0質量%のSnを含むPb-Sn合金、0.01～0.10質量%のCaを含むPb-Ca合金、またはCaおよびSnを含むPb-Ca-Sn合金を用いることができる。

なお、正極格子や正極接続部材に用いられるCaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金は、実質上Sbを含まない。ただし、鉛合金中に、減液量および自己放電量の増大による電池性能への悪影響がない程度のSbを不純物として0.001～0.002質量%程度含んでいてもよい。正極格子および正極接続部材中のSb含有量がこの程度であれば、Sbが負極板へ移動することはない。

[0027] また、正極格子の耐食性を改善するために、正極格子体の鉛合金が0.01～0.08質量%のBaや0.001～0.05質量%のAgを含んでいてもよい。Caを含む鉛合金を用いる場合、溶融鉛合金からのCaの酸化消失を抑制するために0.001～0.05

質量%程度のAlを添加してもよい。また、0.0005～0.005質量%程度のBiを不純物として含んでいてもよい。本発明の効果を損なうものでなく、許容しうるものである。

[0028] ここで、負極板3の正面図を図3に示す。

負極板3は、耳32を有する負極格子31、および負極格子31に保持された負極活物質層34で構成される。負極活物質層34は主に負極活物質(Pb)からなり、負極活物質層34中には負極活物質以外に、例えば、リグニンや硫酸バリウム等の防縮剤、カーボン等の導電剤、または結着剤が少量含まれていてもよい。負極格子31は、負極活物質層34が保持されたエキスパンド網目35、エキスパンド網目35の上端部に設けられた枠骨33、および枠骨33に接続された耳32からなるエキスパンド格子である。

[0029] 負極格子31および負極接続部材9は、正極板2と同様の、実質上Sbを含まないPb合金からなる。ただし、Pb合金中に0.0001質量%未満の微量のSbを不純物として含んでいてもよい。また、負極板3においては、正極板2に比べて耐酸化性は要求されないため、負極格子31および負極接続部材9には、実質的にSbを含まない純Pbを用いてもよい。

[0030] 正極板2および負極板3は次のような方法で得られる。

未化成の正極板は、例えば、正極格子体に原料鉛粉(鉛と鉛酸化物との混合物)、硫酸、および水等を混合した正極ペーストを充填した後、熟成乾燥することにより得られる。

また、未化成の負極板は、例えば、負極格子に原料鉛粉(鉛と鉛酸化物)、硫酸、水、およびリグニンや硫酸バリウムなどの防縮剤を混合した負極ペーストを充填した後、熟成乾燥することにより得られる。リグニンには、例えば、天然リグニン(例えば、日本製紙ケミカル(株)製のバニレックスN)やビスフェノールスルホン酸系縮合物(例えば、日本製紙ケミカル(株)製のビスパーズP215)等の合成リグニンが用いられる。

そして、未化成の正極板および負極板を化成することにより、上記の正極板2および負極板3が得られる。化成は、未化成の正極板および負極板を用いて作製した鉛蓄電池の電槽内で行ってもよく、鉛蓄電池作製時の極板群を構成する前に行ってもよい。

[0031] 負極活物質層34はSbを含む。負極活物質層が負極活物質よりも水素過電圧の低いSbを含むことにより、負極板の充電電位が上昇するため、負極板の充電受入性が大幅に改善される。また、本発明の鉛蓄電池は、負極活物質層のみにSbを含む構成であり、Sbが電解液中に溶出しにくいいため、負極格子の耳の腐食を抑制することができる。

[0032] 特に、負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0002質量部以上であると寿命特性が改善され、さらに0.0004質量部以上であると寿命特性が大幅に向上する。一方、負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.006質量部を超えると、負極格子の耳の腐食が徐々に進行する。

このため、負極活物質層中のSb含有量は、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0002～0.006質量部であるのが好ましい。さらに好ましくは、負極活物質層中のSbの含有量は、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0004～0.006質量部である。

[0033] 負極活物質層へのSbの添加は、例えば、負極ペースト作製時に負極ペースト中にSb、Sbの酸化物もしくは硫酸塩、またはアンチモン酸塩等のSbを含む化合物を添加すればよい。また、これ以外に、負極板をSbイオンを含む電解液、例えば、硫酸アンチモンやアンチモン酸塩を含む希硫酸に浸漬して電解めっきすることにより、負極活物質上にSbを電析させてもよい。

[0034] セパレータ4はシリカ(SiO_2)を含む。

本発明の鉛蓄電池では、上記のように過放電したり、SOCが低い領域で充放電を頻繁に繰り返すことが前提となっている。このような使用モードでは、Sbの添加を負極活物質層のみに限定するだけでは、負極格子の耳の腐食を十分に抑制することができない。

[0035] これに対しては、セパレータ中にシリカを含ませることにより、上記の使用モードにおいて負極活物質層からSbが溶出しても、セパレータ中に含有されるシリカがSbを吸着するため、負極格子の耳におけるSbの析出による負極格子の耳の腐食を抑制することができる。

このように、負極板中にSbを含むことにより充電受入性が改善され、かつセパレータ中にシリカを含むことにより負極格子の耳の腐食が抑制されるため、上記の使用モードにおける鉛蓄電池の寿命特性が大幅に向上する。

- [0036] セパレータ4の好ましい第1の態様は、セパレータが微多孔性の合成樹脂シートおよび前記合成樹脂シート中に分散したシリカ粒子からなり、当該セパレータ中のシリカ粒子の含有量が40～85質量%である。シリカ粒子を含む合成樹脂シートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が40質量%未満であると、負極格子の耳の腐食を抑制する効果が若干低下する。一方、シリカ粒子を含む合成樹脂シートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が85質量%を超えると、セパレータが脆くなり、容易に亀裂や穴あきが発生しやすくなり、電池の内部短絡を起こしやすくなる。
- [0037] 寿命特性を改善する効果とともに負極格子の耳の腐食を抑制する効果が顕著に得られるため、シリカ粒子を含む合成樹脂シートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量は、40～65質量%がより好ましい。
- [0038] 合成樹脂としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンが挙げられる。イオン伝導性を向上させるために、合成樹脂にカーボンを含ませてもよい。
- シリカ粒子には、表面にSbを吸着させやすくするために、例えば平均孔径が20 μ m以下の細孔を有する多孔質シリカを用いるのが好ましい。また、200m²/g程度の比表面積の大きな多孔質シリカを用いるのが好ましい。シリカ粒子の粒径は5～40 μ mであるのが好ましい。
- [0039] 微多孔性の合成樹脂シートは、電解液が透過可能な細孔を有する。孔径が0.01～1 μ m程度の細孔を有する。孔径が1 μ mを超えると、活物質がセパレータを通過し易くなる。このようなセパレータは、例えば、合成樹脂からなる微多孔性シート作製時にシリカ粒子を添加することにより得られる。
- [0040] セパレータ4の好ましい第2の態様は、セパレータが繊維マットおよび前記繊維マットに担持されたシリカ粒子からなり、当該セパレータ中のシリカ粒子の含有量が10～40質量%である。シリカ粒子を担持した繊維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が10質量%未満であると、負極格子の耳の腐食を抑制する効果が若干低下する。一方、シリカ粒子を担持した繊維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子

の含有量が40質量%を超えると、繊維同士の結合力が低下することによるセパレータ強度の低下および電池内部抵抗の増大による電池の放電電圧の低下が生じる。

[0041] 繊維には、例えば、繊維径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であるガラス繊維または繊維径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるポリプロピレン樹脂繊維等が用いられる。このようなセパレータは、例えば、繊維マットを作製する際の抄紙工程においてシリカ粒子を添加することにより得られる。

[0042] 各セルには電解液が含まれ、正極棚、負極棚、および極板群の全体が電解液に浸漬されている。負極板や負極棚は、大気と接触しないため、酸化されにくい。なお、本発明は、負極活物質層が負極活物質よりも水素過電圧の低いSbを含むため、酸素ガスを負極板で吸収する制御弁式鉛蓄電池には適用されない。本発明を制御弁式鉛蓄電池に適用すると、微量のガス発生により、電池内圧が増加し、制御弁が長時間開弁した状態となる。その結果、電池内に大気が入り、負極板が酸化されて電池が劣化しやすくなる。

[0043] 正極格子21は、表面の少なくとも一部にSnを含む鉛合金層を有するのが好ましい。この鉛合金層により、深い放電後または過放電後における正極板の充電受入性が改善され、寿命特性が向上する。また、正極活物質と正極格子との界面における不導態層の生成が抑制される。

[0044] 正極格子がSnを含む場合は、鉛合金層中のSn含有量は正極格子中のSn含有量よりも多いのが好ましい。例えば、正極格子がSnを1.6質量%含む場合、鉛合金層は少なくとも1.6質量%を超えるSnを含むのが好ましく、さらに鉛合金層中のSn含有量は3.0～6.0質量%であるのがより好ましい。正極格子よりも鉛合金層のほうがSn含有量が少ないと、正極格子と正極活物質との界面においてSn含有量の少ない鉛合金層が存在することにより、上記のSnによる効果が小さくなる。

[0045] 表面の少なくとも一部にSnを含む鉛合金層を有する正極格子は、例えば、次のようにして得られる。Pb合金からなる母材シートとともにSnを含む鉛合金箔を一對の圧延ローラー間に供給して、鉛合金箔を母材シート上に圧着させることにより、母材層と鉛合金層からなる複合シートを得る。このとき、母材シートにおける後述するエキスパンド加工により少なくともエキスパンド網目を形成する部分に鉛合金箔を圧着させる。

次に、この複合シートをエキスパンド加工することにより正極格子を得る。複合シートにおける母材層の好ましい厚さは0.7～1.3mmであり、鉛合金層の好ましい厚さは1～20 μm である。

- [0046] セパレータ4は、開口部を上向きにして配された袋状のセパレータであり、開口部側に負極格子の耳32が位置するように、負極板3が収納されている。

負極板が袋状セパレータに収納されているため、負極活物質中のSbが電解液中に溶出しても、溶出したSbが袋状セパレータによりすみやかに、かつ確実に捕捉されるため、負極格子の耳でのSbの析出による負極格子の耳の腐食が抑制される。

- [0047] シリカ粒子を含む合成樹脂シートからなるセパレータ4は、さらにオイルを5～30質量%含むのが好ましい。セパレータがオイルを含むことにより、Sbがより確実に捕捉される。また、セパレータ自体の耐酸化性が向上する。オイルとしては、例えば、石油から揮発分、タール・ピッチ分を除去した鉱物油が用いられる。鉱物油には、例えば、密度0.85～0.90 g/cm^3 程度のパラフィン系(直鎖状飽和炭化水素)のものが用いられる。

- [0048] オイルを含むセパレータは、例えば、微多孔性の合成樹脂シート作製時にシリカ粒子とともにオイルを添加することにより得られる。

なお、オイルの一部がセパレータから流出しても、流出したオイルは極板群よりも上方に位置する電解液の液面に移動し、正極板および負極板と電解液との間には存在しないため、電池性能に悪影響を及ぼすことはない。

- [0049] セパレータ中のオイル含有量が5質量%未満であると、オイルによるSbの捕捉効果が不十分となる。一方、セパレータ中のオイル含有量が30質量%を超えると、セパレータのイオン透過性が低下し、電池の内部抵抗が増大する。また、セパレータから流出したオイルが電槽内壁を汚し、目視による電解液面の確認が困難となる。

- [0050] 極板群11中における正極活物質(PAM)に対する負極活物質(NAM)の質量比(以下、NAM/PAMと表す)が0.7～1.3であるのが好ましい。これにより、充放電サイクルにおいて深放電や過放電した場合でも、負極活物質層中のSbの溶出を抑制し、負極格子の耳へのSbの析出による負極格子の耳の腐食を抑制することができる。

[0051] NAM/PAMが0.7未満であると、上記の負極活物質層中のSbの溶出を抑制する効果が小さくなる。一方、NAM/PAMが1.3を超えると、過放電時に正極板が劣化し、過放電後のサイクル寿命特性が低下しやすい。また、負極活物質量が多くなり電池の重量が増大するため、実用的でない。

さらに好ましくはNAM/PAMが0.82~1.08である。NAM/PAMが0.82以上であると、負極格子の耳の腐食は殆ど進行しない。NAM/PAMが1.08を超えると、過放電後のサイクル寿命特性が若干低下する。

[0052] エキスパンド格子である負極格子31において、図3に示す枠骨33の幅寸法Lfに対する負極格子の耳32の高さ寸法Ltの比(以下、 Lt/Lf と表す)が2.2~15.0であるのが好ましい。なお、負極格子の耳32の高さ寸法Ltは、図3に示すように、負極格子の耳32が負極棚5に集合溶接された状態における、負極格子の耳32の枠骨33との基部から負極棚5の下面までの長さである。

[0053] Lt/Lf が15.0以下であると、負極格子の耳32へのSbの析出量が減少し、負極格子の耳32の腐食を抑制することができる。しかし、 Lt/Lf が15.0を超えると、電解液中に溶出したSbが負極格子の耳32へ析出しやすくなり、負極格子の耳32の腐食量が増大する。

Lt/Lf は小さいほど、負極格子の耳32の腐食は抑制される。しかし、 Lt/Lf をより小さくする目的で枠骨の幅寸法Lfを大きくすると、エキスパンド網目35の高さ寸法が小さくなり、負極活物質量が減少するため、電池容量が減少する。

[0054] また、 Lt/Lf を小さくする目的で負極格子の耳の高さ寸法Ltを小さくすると、正極板2と負極棚5との間および負極板3と正極棚6との間の距離が短くなるため、内部短絡を生じやすくなる。

正極板と負極板との短絡を防止するために、セパレータ4の上端は正極板2および負極板3の上端より上方に位置するように、正極板2と負極板3との間に配される。このため、負極格子の耳の高さ寸法Ltを、負極棚6の下面とセパレータ4の上端との間の寸法よりも短く設定することはできない。

[0055] 従って、正極板と負極板との間、正極板と負極棚との間、および負極板と正極棚との間における短絡防止、ならびに電池容量の確保の観点から、 Lt/Lf の下限値は2

2であるのが好ましい。さらに、 L_t/L_f は2.2～12.0がより好ましい。負極格子の耳の腐食が大幅に抑制され、寿命特性が著しく改善される。

- [0056] 上記では、袋状セパレータが負極板を収納する構成としたが、それ以外にも、合成樹脂シートまたは繊維マットを2つ折り(U字状)にし、その間に負極板を挟み込む構成としてもよい。

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例

[0057] 実施例1

(1) 袋状セパレータの作製

平均分子量8000000のポリエチレンに、シリカ粒子、鉱物油(出光興産(株)製、ダフニーオイルCP)、およびカーボン粉末を加えて練合し、押し出し成形した後、ヘキサン等の溶媒で鉱物油を取り除くことにより、シリカ粒子を含有し、孔径が $1\mu\text{m}$ 以下の微孔を有する厚さ0.3mmのポリエチレンシートを得た。このポリエチレンシートを2つ折りにし、左右端縁部を熱溶着させて、上部のみが開口した袋状セパレータを作製した。

なお、シリカ粒子には、平均孔径が $20\mu\text{m}$ 以下の細孔を有する多孔質の粒子(粒径:5～ $40\mu\text{m}$)を用いた。

[0058] (2) 正極板の作製

図2に示す正極板2を以下のように作製した。

原料鉛粉(鉛と鉛酸化物との混合物)と水と希硫酸とを重量比100:15:5の割合で混練することにより、正極ペーストを得た。

- [0059] 一方、鑄造法により得られた $\text{Pb}-0.07\text{質量}\%\text{Ca}-1.3\text{質量}\%\text{Sn}$ 合金からなる母材シートを厚さ1.1mmまで圧延し、この母材シート27に所定のスリットを形成した後、このスリットを展開してエキスパンド網目25(図4の(a))を形成し、エキスパンド格子体を得た(エキスパンド加工)。なお、母材シート27の中央部分は、後述する正極格子の耳22や枠骨23を形成する部分に用いられるため、エキスパンド加工しなかった。

- [0060] エキスパンド網目25に正極ペースト24aを充填し(図4の(b))、正極格子の耳22を

有する極板形状に切断加工し(図4の(c))た。これを熟成、乾燥し、未化成の正極板2a(縦:115mm、横:137.5mm)を得た。そして、後述する電槽内で化成することにより、正極格子21に正極活物質層24が保持された正極板2を得た。

[0061] (3) 負極板の作製

図3に示す負極板3を以下のように作製した。

原料鉛粉、水、希硫酸、ならびに防縮剤として天然リグニン(日本製紙ケミカル(株)製、バニレックスN)および硫酸バリウムを重量比100:15:3.5:2.5:2.5の割合で加えて混練することにより、負極ペーストを得た。

[0062] 一方、鑄造法により得られたPb-0.07質量%Ca-0.25質量%Sn合金からなる母材シートを厚さ0.7mmまで圧延し、この母材シートを上記と同様の方法によりエキスパンド加工した。エキスパンド網目に負極ペーストを充填し、上記と同様の方法により未化成の負極板(縦:115mm、横137.5mm)を得た。そして、後述する電槽内で化成することにより、負極格子31に負極活物質層34が保持された負極板3を得た。

[0063] (4) 鉛蓄電池の作製

以下の方法により、図1に示す構造の鉛蓄電池1を作製した。図1は、鉛蓄電池の一部を切り欠いた斜視図である。

上記で得られた6枚の負極板3をそれぞれ袋状セパレータ4内に収納し、これらと上記で得られた5枚の正極板2とを交互に積層することにより、正極板2および負極板3を袋状セパレータ4を介して積層し、極板群11を得た。その後、同極性の格子耳22および32をそれぞれ集合溶接して、正極棚6および負極棚5を形成した。極板群11を、電槽12の隔壁13によって区画された6つのセル室14にそれぞれ1つずつ収納し、正極棚6に連設された正極接続体8を隣接する極板群の負極棚に連設された負極接続体と接続することにより、隣接する極板群を直列に接続した。なお、本実施例では、極板群間の接続は、隔壁13に設けられた透孔(図示せず)を介して行った。

[0064] 直列に接続された両端に位置する極板群において、一方には正極柱を形成し、他方には負極柱7を形成した。そして、電槽12の開口部に蓋15を装着するとともに、蓋15に設けられた正極端子16および負極端子17と、正極柱および負極柱7とを溶接した。その後、蓋15に設けられた注液口より、電解液として濃度が34質量%の硫酸

を1セル当たり700ml注液し、電槽内で化成を行った。化成後、電池内部で発生したガスを電池外に排出するための排気口を有する排気栓18を注液口に装着し、JIS D5301に規定する55D23形(12V-48Ah)の鉛蓄電池(以下、電池と表す)を作製した。なお、化成後は、極板群11、正極棚6、および負極棚5の全体が電解液に浸漬された状態であった。

- [0065] 上記のセパレータ作製時において、シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなる袋状セパレータ中のシリカ粒子の含有量は0質量%、35質量%、40質量%、65質量%または85質量%とした。

上記の負極ペースト作製時において、化成終了時点での負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり、0(検出限界である0.0001質量%未満)、0.0002質量%、0.0004質量%、0.006質量%または0.007質量%となるように、負極ペースト中にSbの硫酸塩を添加した。

- [0066] 正極接続部材および負極接続部材には、Pb-2.5質量%Sn合金またはPb-2.5質量%Sb合金を用いた。なお、Pb-2.5質量%Sn合金中のSb量について定量分析した結果、Sb含有量は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

負極格子の枠骨の幅寸法Lfは1.5mmとした。負極格子の耳を負極棚に集合溶接した後の、負極格子の耳の高さ寸法Ltを18mmとした。すなわち、Lt/Lfを12.0とした。また、極板の幅寸法(図3中のWf)は137.5mmとし、負極格子の耳の幅寸法(図3中のWt)は10.0mmとした。

また、極板群中における正極活物質(PAM)に対する負極活物質(NAM)の比(NAM/PAM)は1.08とした。

- [0067] そして、表1および2に示すように、シリカ粒子の含有量の異なる、シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータと、合金組成の異なる正負極接続部材と、Sb含有量の異なる負極活物質層を保持する負極板とを種々に組み合わせて、電池A1~A5、B1~B5、C1~C5、D1~D5、E1~E5、F1~F5、G1~G5、H1~H5、I1~I5、およびJ1~J5を作製した。

- [0068] 表1中の電池B2~B5、C2~C5、D2~D5、およびE2~E5が実施例であり、表1中のそれ以外の電池および表2中の電池は比較例である。表1中の電池は、正負極

接続部材にPb-2.5質量%Sn合金を用いた場合を示し、表2中の電池は、正負極
接続部材にPb-2.5質量%Sb合金を用いた場合を示す。

[0069] [表1]

電池 番号	セパレータ中の シリカ含有量 (質量%)	負極活物質層中の Sb 含有量 (質量部)	負極格子の耳の 腐食率 (%)	寿命サイクル数
A 1	0	0 (<0.0001)	2.1	22500
A 2	0	0.0002	78.9	23900
A 3	0	0.0004	78.5	24200
A 4	0	0.006	80.6	25500
A 5	0	0.007	80.9	29000
B 1	35	0 (<0.0001)	2.0	22100
B 2	35	0.0002	2.4	36900
B 3	35	0.0004	3.0	68500
B 4	35	0.006	3.3	76800
B 5	35	0.007	9.2	66500
C 1	40	0 (<0.0001)	2.1	28200
C 2	40	0.0002	2.2	44300
C 3	40	0.0004	2.7	107000
C 4	40	0.006	2.9	107400
C 5	40	0.007	7.6	81000
D 1	65	0 (<0.0001)	2.0	27200
D 2	65	0.0002	2.1	45200
D 3	65	0.0004	2.4	110400
D 4	65	0.006	2.6	113000
D 5	65	0.007	7.2	105000
E 1	85	0 (<0.0001)	1.9	23900
E 2	85	0.0002	2.0	45900
E 3	85	0.0004	2.4	107200
E 4	85	0.006	2.5	107600
E 5	85	0.007	7.2	92100

[0070] [表2]

電池 番号	セパレータ中の シリカ含有量 (質量%)	負極活物質層中の Sb 含有量 (質量部)	負極格子の耳の 腐食率 (%)	寿命サイクル数
F 1	0	0(<0.0001)	84.1	22400
F 2	0	0.0002	84.5	22300
F 3	0	0.0004	85.8	21000
F 4	0	0.006	88.2	21200
F 5	0	0.007	87.2	20400
G 1	35	0(<0.0001)	81.3	23900
G 2	35	0.0002	82.3	21700
G 3	35	0.0004	82.7	21800
G 4	35	0.006	83.9	21500
G 5	35	0.007	87.3	21500
H 1	40	0(<0.0001)	78.0	24400
H 2	40	0.0002	78.5	24500
H 3	40	0.0004	79.1	25200
H 4	40	0.006	80.2	25000
H 5	40	0.007	80.9	25900
I 1	65	0(<0.0001)	79.3	26800
I 2	65	0.0002	80.2	25400
I 3	65	0.0004	81.8	25200
I 4	65	0.006	83.3	25000
I 5	65	0.007	85.1	26800
J 1	85	0(<0.0001)	75.9	25500
J 2	85	0.0002	76.5	27400
J 3	85	0.0004	81.3	25900
J 4	85	0.006	82.2	27000
J 5	85	0.007	82.6	28100

[0071] 正極格子、正極活物質層、および負極格子中のSb量について定量分析した結果、いずれもSb含有量は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

上記で得られた各電池について、以下に示す評価を行った。

[0072] (5)過放電後のサイクル寿命特性の評価

25℃雰囲気下で、電池電圧が10.5Vとなるまで10Aの電流値で電池を放電した。その後、電池端子間に12W電球を接続した状態で48時間放置して電池を過放電させた。その後、電池を14.5Vの定電圧(最大電流25A)で8時間充電した。

[0073] 次に、過放電後の電池について以下の条件でサイクル寿命試験を行った。

サイクル寿命試験前に電池重量を測定した。25℃雰囲気下、25Aの電流値で20秒間放電し、ついで14Vの定電圧で40秒間充電(最大充電電流25A)する工程を7200回繰り返す充放電サイクルを行った。その後、再度電池重量を測定し、充放電サイクル前後における電池重量の減少量(WL)を求めた。そして、300Aの電流値で30秒間放電し、30秒目の放電電圧(以下、V30と表す)を求めた後、電池重量が減少した分量の水を電池に補充した。

[0074] 7200サイクル毎にV30を求め、V30が7.0Vまで低下した時点を寿命とした。なお、通常、始動用鉛蓄電池では、25Aの電流値で4分間放電し、ついで定電圧(最大電流25A)で10分間充電する工程を繰り返す軽負荷寿命試験(JIS D5301に規定)が行われる。しかし、本サイクル寿命試験では、通常の軽負荷寿命試験よりもSOCが低い状態で充放電が頻繁に行われることを想定した試験条件とした。

[0075] 寿命サイクル数は以下の方法で求めた。n回目に計測したV30(充放電サイクル数は $7200 \times n$)が、初めて7.0V以下となったとき、そのV30を V_n とし、前回($n-1$ 回目)のV30を V_{n-1} とする。そして、縦軸をV30とし、横軸を充放電サイクル数としたグラフにおいて、座標($7200(n-1)$ 、 V_{n-1})と座標($7200n$ 、 V_n)間を直線で結び、この直線とV30=7.0との交点における横軸の値を寿命サイクル数とした。

[0076] (6) 負極格子の耳の腐食率の測定

寿命試験が終了した電池を分解し、負極格子の耳の最薄部の厚さを測定することにより、負極格子の耳の腐食率を求めた。負極格子の耳の最薄部の厚さは、幅方向の中央部を切断し、マイクロスコープを使用して最薄部の厚さを測定することにより求められた。そして、負極格子の耳の腐食率(%)は、寿命試験前の初期状態の負極格子の耳の厚さをT、寿命試験後の負極格子の耳の厚さをTEとし、 $(T-TE)/T \times 100$ の式より算出された。

上記の試験結果を表1および表2に示す。

[0077] 表2に示すように、正負極接続部材にPb-2.5質量%Sb合金を用いた場合は、いずれの電池でも、負極格子の耳の腐食率が高く、寿命サイクル数が20000~30000サイクルであった。これは、正負極接続部材に含まれるSbが電解液中に溶出し、この溶出したSbが負極格子の耳に析出したためであると考えられる。これらの電池を

分解し、負極格子の耳についてSbの定量分析を行った結果、負極格子の耳中に0.0006質量%程度のSbの存在が確認された。

[0078] 表1に示すように、Pb-2.5質量%Sn合金からなる正負極接続部材、Sbを含む負極活物質層、およびシリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータを用いた本発明の電池B2~B5、C2~C5、D2~D5、E2~E5では、比較例の電池A1~A5、B1、C1、D1、E1と比較して、負極格子の耳の腐食率が低下するとともに、寿命サイクル数が増大した。

[0079] サイクル寿命特性の向上は、負極活物質層がSbを含むことにより、負極板の充電受入性が向上したためであると考えられる。また、これらの電池を分解し、負極格子の耳のSbの定量分析を行った結果、負極格子の耳から検出限界値(0.0001質量%)を超える量のSbは検出されなかった。

[0080] 負極格子の耳の腐食の抑制は、電解液中に溶出したSbイオンがセパレータ中に含まれるシリカ粒子に捕捉されることにより、Sbイオンの負極格子の耳近傍への拡散が抑制され、負極格子の耳へのSbの析出が抑制されたためであると考えられる。

シリカ粒子表面に吸着したSbイオンは、電池の充電時にセパレータに近接する負極活物質の表面に析出することにより、負極板のSbを含むことによる充電受入性向上の効果が持続的に得られる。

[0081] シリカ粒子を含まないセパレータ、およびSbを含む負極活物質層を用いた比較例の電池A2~A5では、負極格子の耳の腐食の進行により負極格子の耳の腐食率が著しく増大し、負極板の集電性が低下したため、寿命サイクル数が30000サイクル未満であった。これは、寿命試験前の過放電により負極活物質層より溶出したSbが負極格子の耳に析出し、充放電の繰り返しにともない、負極格子の耳に析出したSbにより負極格子の耳の腐食が進行したためと考えられる。

[0082] シリカ粒子を含むセパレータ、およびSbを含まない負極活物質層を用いた比較例の電池B1、C1、D1およびE1では、負極格子の耳の腐食はほとんど進行しなかったが、寿命特性が低下した。寿命試験終了後の電池を分解したところ、正極板および負極板では、放電により生成する硫酸鉛が蓄積していることがわかった。これにより、電池が寿命に至った原因が、充電受入性の低下であることが確かめられた。

- [0083] 負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0002質量部以上のとき、寿命特性が向上したが、負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0004質量部以上で、寿命特性が大幅に向上した。しかし、負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.007質量部では、負極格子の耳の腐食率が増大した。以上のことから、負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0002～0.006質量部であるのが好ましい。
- [0084] シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が35質量%以上のとき、寿命特性が向上し、負極格子の耳の腐食が抑制された。特に、シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が40～85質量%のとき、寿命特性の向上と負極格子の耳の腐食抑制の効果が顕著に得られた。シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が85質量%を超えると、上記の効果は得られたが、セパレータ強度が低下し、製造工程でのハンドリング性が悪くなった。以上のことから、シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量は40～85質量%であるのが好ましい。
- [0085] 実施例2
- シリカ粒子を分散させた酸性水溶液中においてガラス繊維を抄紙することにより、シリカ粒子を担持した厚さ1.0mmのガラス繊維マットを得た。そして、このガラス繊維マットを2つ折りにし、左右端縁部を熱溶着させて上部のみが開口した袋状セパレータを作製した。このとき、シリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量は、0質量%、5質量%、10質量%、40質量%および50質量%とした。なお、シリカ粒子には、実施例1と同じのものを用了。
- [0086] 表3および表4に示すように、シリカ粒子の含有量の異なる、シリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータと、Sb含有量の異なる負極活物質層と、合金組成の異なる正負極接続部材とを組み合わせ、実施例1と同様の方法により電池K1～K5、L1～L5、M1～M5、N1～N5、O1～O5、P1～P5、Q1～Q5、R1～R5、S1～S5、およびT1～T5を作製した。

表3中の電池L2～L5、M2～M5、N2～N5、およびO2～O5が実施例であり、表3中のそれ以外の電池および表4中の電池は比較例である。表3中の電池は、正負極接続部材にPb-2.5質量%Sn合金を用いた場合を示し、表4中の電池は、正負極接続部材にPb-2.5質量%Sb合金を用いた場合を示す。

[0087] [表3]

電池番号	セパレータ中のシリカ含有量(質量%)	負極活物質層中のSb含有量(質量部)	負極格子の耳の腐食率(%)	寿命サイクル数
K 1	0	0(<0.0001)	2.1	19800
K 2	0	0.0002	81.7	20600
K 3	0	0.0004	81.2	21200
K 4	0	0.006	83.2	22800
K 5	0	0.007	82.3	23000
L 1	5	0(<0.0001)	2.1	20600
L 2	5	0.0002	2.3	53600
L 3	5	0.0004	3.0	74300
L 4	5	0.006	3.2	85400
L 5	5	0.007	9.8	72600
M 1	10	0(<0.0001)	2.1	22200
M 2	10	0.0002	2.1	99100
M 3	10	0.0004	2.6	102200
M 4	10	0.006	2.9	119100
M 5	10	0.007	7.8	128100
N 1	40	0(<0.0001)	2.0	24820
N 2	40	0.0002	2.0	112200
N 3	40	0.0004	2.4	129000
N 4	40	0.006	2.5	128700
N 5	40	0.007	7.2	123400
O 1	50	0(<0.0001)	1.9	17600
O 2	50	0.0002	2.1	63400
O 3	50	0.0004	2.3	108900
O 4	50	0.006	2.5	107500
O 5	50	0.007	7.0	82700

[0088] [表4]

電池 番号	セパレータ中の シリカ含有量 (質量%)	負極活物質層中の Sb 含有量 (質量部)	負極格子の耳の 腐食率 (%)	寿命サイクル数
P 1	0	0 (<0.0001)	83.2	25800
P 2	0	0.0002	84.1	23700
P 3	0	0.0004	88.6	20300
P 4	0	0.006	84.3	22000
P 5	0	0.007	85.4	21600
Q 1	5	0 (<0.0001)	78.3	23800
Q 2	5	0.0002	79.2	22350
Q 3	5	0.0004	82.8	20680
Q 4	5	0.006	83.7	21820
Q 5	5	0.007	89.5	21730
R 1	10	0 (<0.0001)	77.0	23600
R 2	10	0.0002	77.5	25000
R 3	10	0.0004	80.4	26040
R 4	10	0.006	82.6	25700
R 5	10	0.007	82.6	25960
S 1	40	0 (<0.0001)	79.2	26300
S 2	40	0.0002	80.9	25700
S 3	40	0.0004	81.5	25520
S 4	40	0.006	83.5	24640
S 5	40	0.007	87.7	26920
T 1	50	0 (<0.0001)	76.1	27450
T 2	50	0.0002	78.6	28510
T 3	50	0.0004	76.4	25960
T 4	50	0.006	77.2	28240
T 5	50	0.007	79.7	28240

[0089] 各電池について、実施例1と同様の試験条件で、過放電後のサイクル寿命試験および負極格子の耳の腐食率を測定した。これらの試験結果を表3および表4に示す。

表4に示すように、正負極接合部材にPb-2.5質量%Sb合金を用いた場合は、いずれの電池も、負極格子の耳の腐食率が高く、寿命サイクル数は30000サイクル未満程度であり、負極格子の耳の腐食が進行した。これは実施例1と同様に、正負極接合部材に含まれるSbが電解液中に溶出し、溶出したSbが負極格子の耳に析出したためと考えられる。これらの電池を分解し、負極格子の耳のSbの定量分析を行った結果、負極格子の耳中に0.0005質量%程度のSbの存在が確認された。

[0090] 表3に示すように、Pb-2.5質量%Sn合金からなる正負極接合部材、Sbを含む負

極活物質層、およびシリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータを用いた本発明の電池L2～L5、M2～M5、N2～N5、およびO2～O5は、比較例の電池K1～K5、L1、M1、N1、およびO1と比較して、負極格子の耳の腐食率が低下するとともに、寿命サイクル数が増大した。これらの電池を分解し、負極格子の耳のSbの定量分析を行った結果、負極格子の耳から検出限界値(0.0001質量%)を超える量のSbは検出されなかった。

- [0091] シリカ粒子を含まないセパレータ、およびSbを含む負極活物質層を用いた比較例の電池K2～K5では、負極格子の耳の腐食の進行により負極格子の耳の腐食率が著しく増大し、負極板の集電性が低下したため、寿命サイクル数が30000サイクル未満であった。

シリカ粒子を含むセパレータ、およびSbを含まない負極活物質層を用いた比較例の電池L1、M1、N1およびO1では、負極格子の耳の腐食はほとんど進行しなかったが、充電受入性が低下したため、寿命特性が低下した。

- [0092] シリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量は5質量%以上のとき、寿命特性が向上し、負極格子の耳の腐食が抑制された。特に、シリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が10～40質量%のとき、寿命特性の向上および負極格子の耳の腐食抑制の効果が顕著に得られた。シリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が50質量%の電池では、寿命サイクル数が若干減少した。以上のことから、シリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量は10～40質量%が好ましい。

- [0093] 負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0002質量部以上のとき、寿命特性が向上した。特に、負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0004質量部以上のとき、寿命特性が大幅に向上した。しかし、負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.007質量部のとき、負極格子の耳の腐食率が増大した。以上のことから、負極活物質層中のSb含有量が、負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0002～0.006質量部であるのが好ましい。

[0094] 実施例1のシリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータを用いた本発明の電池に比べて、実施例2のシリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータを用いた本発明の電池のほうが、シリカ粒子の量が少なくても、負極格子の耳の腐食を抑制する効果が得られた。

これは、以下のように推察される。シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータでは、ポリエチレンシート中にシリカ粒子が分散している。このため、シリカ粒子がポリエチレンで覆われている部分が多く、その部分ではSbイオンを吸着することはできない。これに対して、シリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータでは、繊維表面上にシリカ粒子が分散している。このため、シリカ粒子の表面の多くがSbイオンを吸着することが可能である。

[0095] 実施例3

正極格子作製時の圧延工程において、図5に示すように一対の圧延ローラー45間に、母材シート27とともに鉛合金箔27aを供給し、圧延ローラー45により母材シート27および鉛合金箔27aが同時に圧延された。これにより、母材シート27上に鉛合金箔27aが圧着され、厚さ1.1mmの母材層の片面に厚さ20 μ mの鉛合金層を有する複合シートが得られた。鉛合金箔27aには、Pb-5.0質量%Sn合金を用いた。母材シート27には、実施例1の正極格子と同じものを用いた。

[0096] なお、母材シート27に鉛合金箔27aを圧着させる部位は、後述するエキスパンド加工におけるエキスパンド網目および枠骨を形成する部分のみとし、図4に示す母材シート27における正極格子の耳22を形成する中央部分には鉛合金箔を圧着させなかった。

この複合シートにエキスパンド加工を施す以外は、実施例1と同様の方法により正極板を得た。この正極板における正極格子は、図6に示すように断面が菱形のエキスパンド網目25の一面にPb-5質量%Snからなる合金層25aを有する。

[0097] 上記で得られた正極板を用いた以外は電池C3と同様の構成の電池C8を作製した。

袋状セパレータが負極板を収納する代わりに正極板を収納した以外は、電池C8と同様の構成の電池C7を作製した。

袋状セパレータが負極板を収納する代わりに正極板を収納した以外は、電池C3と同様の構成の電池C6を作製した。

電池C3のシリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータの代わりに電池M3のシリカ粒子を担持させたガラス繊維マットからなるセパレータを用いた以外は、電池C6～C8と同様の構成の電池M6～M8をそれぞれ作製した。

これらの電池の試験結果を表5に示す。

[0098] [表5]

電池 番号	セパレータ		正極格子表面の	負極格子の耳の腐食率	寿命サイクル数
	構成材料	収納極板	鉛合金層	(%)	
C 6	ポリエチレン	正極板	無	79.6	25600
C 7	ポリエチレン	正極板	有	81.1	26600
C 3	ポリエチレン	負極板	無	2.7	107000
C 8	ポリエチレン	負極板	有	2.8	153000
M 6	ガラス繊維	正極板	無	80.0	20100
M 7	ガラス繊維	正極板	有	82.6	22300
M 3	ガラス繊維	負極板	無	2.6	102200
M 8	ガラス繊維	負極板	有	2.7	144000

[0099] 正極格子の一面にSnを含む鉛合金層を有する場合には、正極格子と活物質との界面における不動態層の形成が抑制され、正極板の充電受入性が改善され、寿命サイクル数が増大した。

また、袋状セパレータが正極板を収納するよりも負極板を収納したほうが、Sbの拡散が抑制されるため、負極格子の耳へのSbの析出による負極格子の耳の腐食率が低かった。

[0100] 実施例4

極板群中の正極活物質に対する負極活物質の質量比(NAM/PAM)が表6に示す値になるように、正極ペーストおよび負極ペーストの充填量を調整した以外は、電池C3と同様の構成の電池C9～C13を作製した。

また、電池C3のシリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータの代わりに電池M3のシリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータを用いた以外は電池C9～C13と同様の構成の電池M9～M13を作製した。

これらの電池の試験結果を表6に示す。

[0101] [表6]

電池 番号	セパレータ の構成材料	NAM/PAM	負極格子の耳の腐食率 (%)	寿命サイクル数
C 9	ポリエチレン	0.6	83.7	22200
C 1 0	ポリエチレン	0.7	2.9	99300
C 1 1	ポリエチレン	0.82	2.8	99900
C 3	ポリエチレン	1.08	2.7	107000
C 1 2	ポリエチレン	1.3	2.5	98000
C 1 3	ポリエチレン	1.35	2.2	96900
M 9	ガラス繊維	0.6	81.2	21200
M 1 0	ガラス繊維	0.7	2.9	97600
M 1 1	ガラス繊維	0.82	2.8	98300
M 3	ガラス繊維	1.08	2.6	102200
M 1 2	ガラス繊維	1.3	2.5	101000
M 1 3	ガラス繊維	1.35	2.5	99000

[0102] NAM/PAMが0.7～1.3のとき、負極格子の耳の腐食が抑制されるとともに、良好な寿命特性が得られた。特に、NAM/PAMが0.82～1.08のとき、負極格子の耳の腐食の抑制および寿命特性向上の効果が顕著に得られた。

[0103] NAM/PAMが0.6のとき、負極格子の耳の腐食が進行し、負極板の集電性が低下したため、寿命サイクル数が20000～30000であった。これは、寿命試験前の過放電により負極活物質層から溶出したSbが負極格子の耳に析出したためと考えられる。

一方、NAM/PAMが1.35のとき、負極格子の耳の腐食は比較的少なかったが、寿命はそれほど延びなかった。これは、過放電により正極容量が低下したためと考えられる。

[0104] 実施例5

電池C3と同じシリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータ中に表7中に示す種々の割合で鉱物油(出光興産(株)製、ダフニーオイルCP)を含ませた。これらのセパレータを用いた以外は、電池C3と同様の構成の電池C14～17をそれぞれ作製した。

これらの電池の試験結果を表7に示す。

[0105] [表7]

電池 番号	セパレータ中の オイル含有量 (質量%)	負極格子の耳の 腐食率 (%)	寿命サイクル数
C 3	0	2.7	107000
C 1 4	5	2.7	109000
C 1 5	10	2.5	110100
C 1 6	30	2.2	99400
C 1 7	40	2.0	34500

[0106] セパレータ中のオイル含有量が5～30質量%のとき、オイルが負極活物質層から溶出したSbを捕捉するため、Sbによる負極格子の耳の腐食がさらに抑制された。セパレータ中のオイル含有量が30質量%を超えると、Sbの捕捉効果は得られるが、セパレータの微孔がオイルで塞がれるため、セパレータのイオン透過性が低下し、電池の内部抵抗が増大し、寿命特性が低下した。

[0107] 実施例6

負極格子の耳を負極棚に集合溶接した後の負極格子における枠骨33の幅寸法 L_f に対する負極格子の耳32の高さ寸法 L_t の比(L_t/L_f)が表8に示す値となるように、負極格子の耳および枠骨の寸法を種々に変えた以外は、電池C3と同様の構成の電池C18～C21を作製した。

また、電池C3のセパレータの代わりに、電池M3のセパレータを用いた以外は、電池C18～C21と同様の構成の電池M18～21を作製した。なお、電池の高さ寸法の制限から、 $L_t + L_f = 30.0\text{mm}$ とした。

[0108] また、負極格子の耳の幅寸法(図3中の W_t)を15.0mmとした以外は上記の電池C18～21および電池M18～21と同様の構成の電池C18'～C21'および電池M18'～M21'をそれぞれ作製した。これらの電池の試験結果を表8および9に示す。

[0109] [表8]

電池 番号	セパレータ の構成材料	Lt/Lf	負極格子の耳の腐食率 (%)	寿命サイクル数
C 1 8	ポリエチレン	2.2	2.6	96200
C 1 9	ポリエチレン	7.5	2.8	96500
C 3	ポリエチレン	12.0	2.7	107000
C 2 0	ポリエチレン	15.0	2.9	97100
C 2 1	ポリエチレン	20.0	83.2	24000
M 1 8	ガラス繊維	2.2	2.6	95800
M 1 9	ガラス繊維	7.5	2.6	96000
M 3	ガラス繊維	12.0	2.6	102200
M 2 0	ガラス繊維	15.0	3.2	98300
M 2 1	ガラス繊維	20.0	80.3	23400

[0110] [表9]

電池 番号	セパレータ の構成材料	Lt/Lf	負極格子の耳の腐食率 (%)	寿命サイクル数
C 1 8'	ポリエチレン	2.2	2.7	96000
C 1 9'	ポリエチレン	7.5	2.7	97200
C 3'	ポリエチレン	12.0	2.7	103400
C 2 0'	ポリエチレン	15.0	3.0	98200
C 2 1'	ポリエチレン	20.0	82.9	24300
M 1 8'	ガラス繊維	2.2	2.9	92600
M 1 9'	ガラス繊維	7.5	3.0	93400
M 3'	ガラス繊維	12.0	3.0	99300
M 2 0'	ガラス繊維	15.0	4.2	97300
M 2 1'	ガラス繊維	20.0	81.3	24700

[0111] Lt/Lfが2.2～15.0のとき、負極格子の耳の腐食率が減少し、負極格子の耳の腐食が抑制された。また、寿命サイクル数が増大し、寿命特性が向上した。特に、Lt/Lfが12.0以下で負極格子の耳の腐食が抑制された。このような傾向は、負極格子の耳の幅寸法(Wt)が10.0mmおよび15.0mmのいずれの場合も同じであり、負極格子の耳の幅寸法は、負極格子の耳の腐食や寿命特性にはほとんど影響を与えないことがわかった。

産業上の利用可能性

[0112] 本発明の鉛蓄電池は、SOCが低い領域で充放電を繰り返す使用モードにおいて、優れた寿命特性を有するため、アイドルストップシステムや回生ブレーキシステムを

搭載した車両等に好適に用いられる。

請求の範囲

- [1] 耳を有する負極格子に負極活物質層が保持された複数の負極板、耳を有する正極格子に正極活物質層が保持された複数の正極板、および前記正極板と負極板とを隔離する複数のセパレータからなる極板群と、
前記極板群の各正極板の耳が接続された正極棚、および前記正極棚に設けられた正極柱または正極接続体からなる正極接続部材と、
前記極板群の各負極板の耳が接続された負極棚、および前記負極棚に設けられた負極柱または負極接続体からなる負極接続部材とを具備する鉛蓄電池であって、
前記正極格子、前記負極格子、前記正極接続部材、および前記負極接続部材はCaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなり、
前記負極活物質層はSbを含み、
前記セパレータはシリカを含むことを特徴とする鉛蓄電池。
- [2] 前記セパレータは、微多孔性の合成樹脂シート、および前記合成樹脂シート中に分散したシリカ粒子からなり、前記セパレータは前記シリカ粒子を40～85質量%含む請求項1記載の鉛蓄電池。
- [3] 前記セパレータは、繊維マット、および前記繊維マットに担持されたシリカ粒子からなり、前記セパレータは前記シリカ粒子を10～40質量%含む請求項1記載の鉛蓄電池。
- [4] 前記負極活物質層は、前記Sbを負極活物質およびSbの合計100質量部あたり0.0002～0.006質量部含む請求項1記載の鉛蓄電池。
- [5] 前記正極格子は、表面の少なくとも一部にSnを含む鉛合金層を有する請求項1記載の鉛蓄電池。
- [6] 前記セパレータが袋状であり、前記負極板を収納している請求項1記載の鉛蓄電池。
- [7] 前記セパレータはオイルを5.0～30質量%含む請求項2記載の鉛蓄電池。
- [8] 前記極板群中における前記正極活物質に対する前記負極活物質の質量比が0.7～1.3である請求項1記載の鉛蓄電池。
- [9] 前記負極格子は、前記負極活物質層を保持するエキスパンド網目、前記エキスパ

ンド網目の上端部に設けられた枠骨、および前記枠骨に連設された前記耳からなるエキスパンド格子であり、

前記枠骨の幅寸法に対する前記耳の高さ寸法の比が2.2～15.0である請求項1記載の鉛蓄電池。

- [10] 耳を有する負極格子に負極活物質層が保持された複数の負極板、耳を有する正極格子に正極活物質層が保持された複数の正極板、および前記正極板と負極板とを隔離する複数のセパレータからなる極板群と、

前記極板群の各正極板の耳が接続された正極棚、および前記正極棚に設けられた正極柱または正極接続体からなる正極接続部材と、

前記極板群の各負極板の耳が接続された負極棚、および前記負極棚に設けられた負極柱または負極接続体からなる負極接続部材とを具備する鉛蓄電池であって、

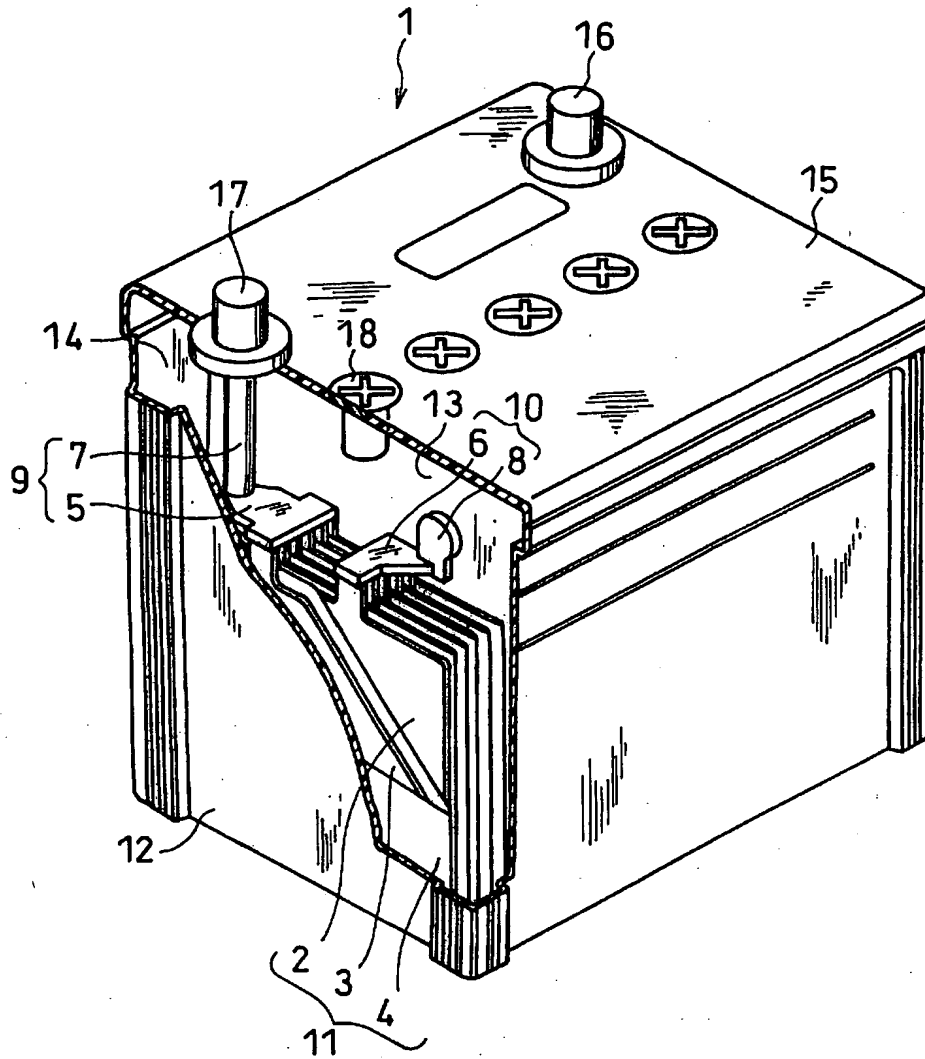
前記正極格子、前記負極格子、前記正極接続部材、および前記負極接続部材はCaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなり、

前記負極活物質層はSbを含み、

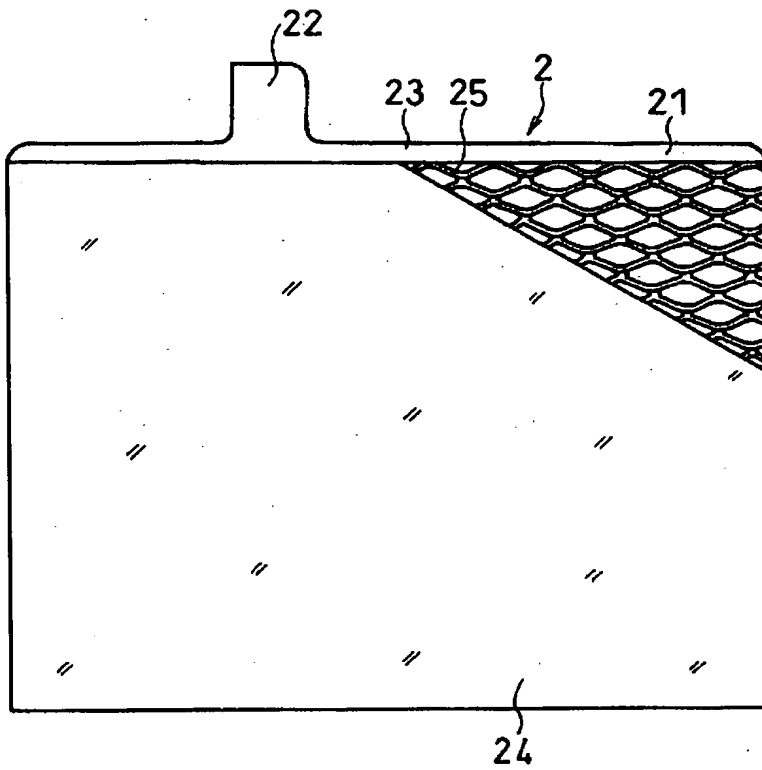
前記セパレータはシリカを含み、

前記極板群中における前記正極活物質に対する前記負極活物質の質量比が0.7～1.3であることを特徴とする鉛蓄電池。

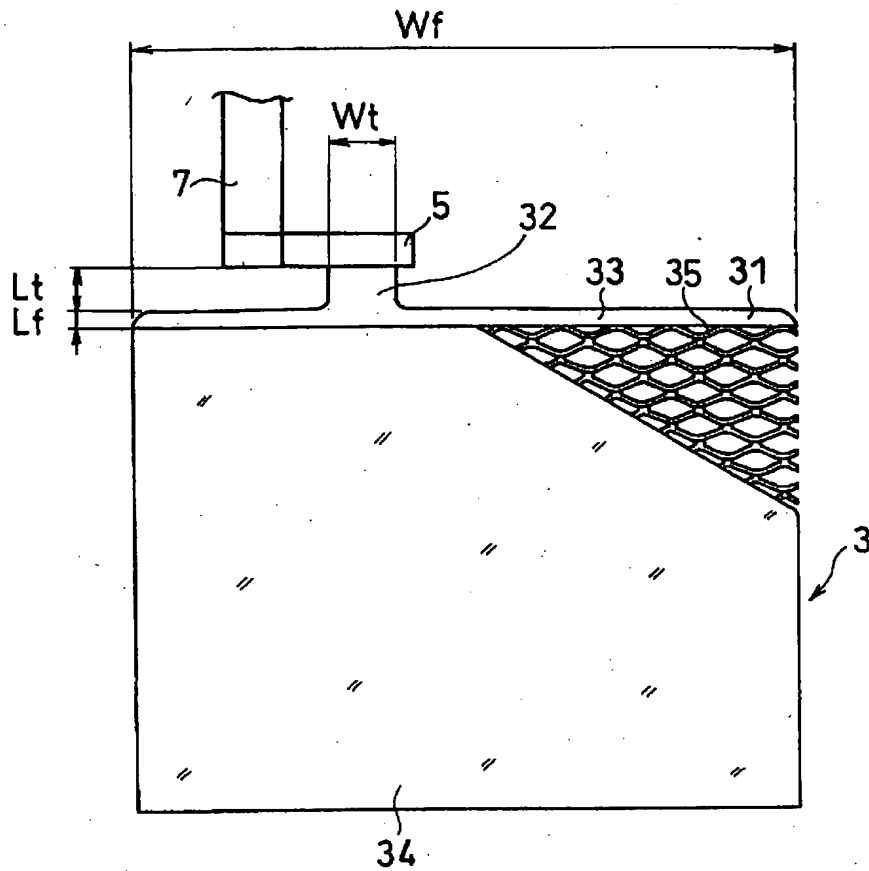
[図1]



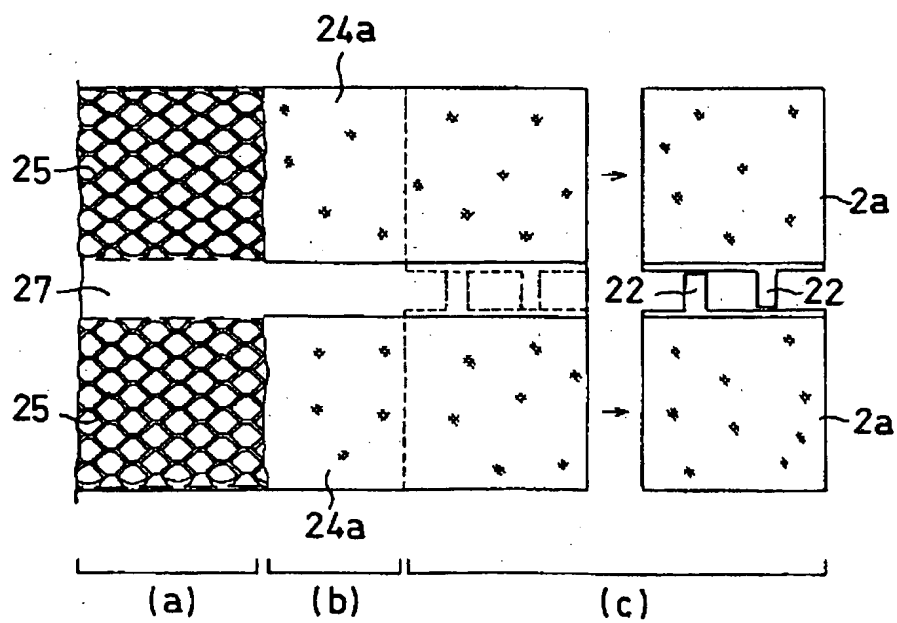
[図2]



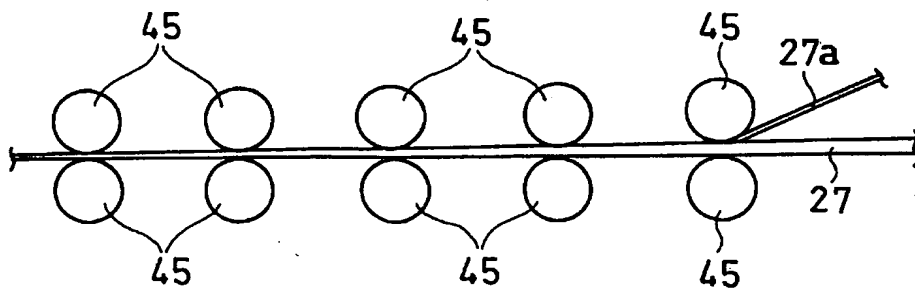
[図3]



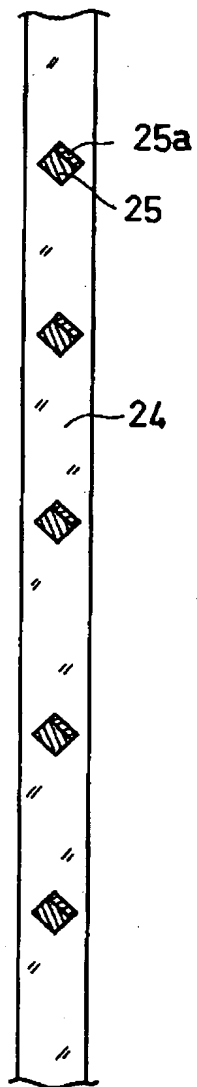
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M10/06, 2/16, 4/14, 4/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M10/00-10/34, 2/14-2/34, 4/00-4/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2847761 B2 (Yuasa Corp.), 20 January, 1999 (20.01.99), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-346888 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-109567 A (Japan Radio Co., Ltd.), 11 April, 2003 (11.04.03), Full text (Family: none)	2,7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June, 2005 (17.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-346790 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), Claim 2; Par. Nos. [0014] to [0015] (Family: none)	6
Y	JP 62-22225 B2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 May, 1987 (16.05.87), Claim 3, lines 8 to 21; column 5, lines 7 to 16 (Family: none)	9
Y	JP 11-26012 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 29 January, 1999 (29.01.99), Full text (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M10/06, 2/16, 4/14, 4/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M10/00-10/34, 2/14-2/34, 4/00-4/84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2847761 B2 (株式会社ユアサコーポレーション) 1999.01.20, 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2003-346888 A (松下電器産業株式会社) 2003.12.05, 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2003-109567 A (日本無機株式会社) 2003.04.11, 全文 (ファミリーなし)	2, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.06.2005

国際調査報告の発送日

05.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

9541

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-346790 A (松下電器産業株式会社) 2003. 12. 05, [請求項 2], [0014]-[0015] (ファミリーなし)	6
Y	JP 62-22225 B2 (松下電器産業株式会社) 1987. 05. 16, 第 3 欄第 8-21 行目, 第 5 欄第 7-16 行目 (ファミリーなし)	9
Y	JP 11-26012 A (日本電池株式会社) 1999. 01. 29, 全文 (ファミリーなし)	9